Über die Konstitution der Chinovasäure

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Werner Schmitt
aus Köln

Berichterstatter: Geheimrat Professor Dr. H. Wieland
Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1939

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Liebigs Annalen der Chemie **539.** Band (1939).

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Bayer. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 6. Mai 1939.)

Über Chinovasäure. VI;

von *Heinrich Wieland*, *Werner Schmitt*[1]) und *Adolf Hrubesch*[2]).

Mit 4 Figuren im Text.

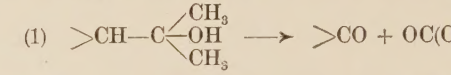
Zur Bindung der Carboxylgruppe in der Brenzchinovasäure.

Von den beiden Carboxylen der Chinovasäure wird das eine (a) bei der thermischen Zersetzung verhältnismäßig leicht abgespalten; die so entstehende Brenzchinovasäure hält ihr Carboxyl außerordentlich fest. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied gegenüber anderen sauren Sapogeninen wie Oleanolsäure oder Hederagenin, die leichter decarboxyliert werden, die aber eine typische Reaktion, die Bildung von Bromlactonen mit Brenzchinovasäure gemeinsam haben. Diese gleichartigen Beziehungen zwischen Carboxyl und Doppelbindung können sehr wohl zu der Annahme führen, daß das Carboxyl der Chinovasäure, ebenso wie es für die genannten Säuren sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, an ein angulares (tertiäres) C-Atom des kondensierten Ringsystems gebunden ist. Auf der anderen Seite bestehen in den beiden Gruppen außer der ungleichen Haftfestigkeit des Carboxyls noch manche deutliche Unterschiede in der Reaktionsweise, namentlich gegenüber Oxydationsmitteln, so daß man veranlaßt war, der Frage nach der Bindung der Carboxylgruppe in der Brenzchinovasäure experimentell nachzugehen.

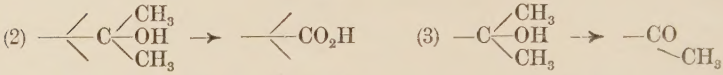
Man konnte erwarten, daß sich bei der Untersuchung der Carbinole, die aus Grignard-Verbindungen und Brenzchinovasäureester zugänglich erschienen, zwischen sekundärer und tertiärer Haftung des Carboxyls am Ringsystem

[1]) Dissertation Universität München 1939.
[2]) Dissertation Universität München 1937.

werde entscheiden lassen. Dazu wollten wir das Dimethylcarbinol mit Chromsäure oxydieren, um so die Carbinolgruppe und damit das ursprüngliche Carboxyl abzuspalten. Bei sekundärer Haftung dieses Carboxyls war dann als Endprodukt ein (cyclisches) Keton zu erwarten (1):



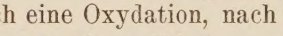
(1) $>CH-C(CH_3)(OH)CH_3 \longrightarrow >CO + OC(CH_3)_2$;



(2) $-C(CH_3)(OH)CH_3 \rightarrow -CO_2H$ (3) $-C(CH_3)(OH)CH_3 \rightarrow -CO-CH_3$

Bei tertiär gebundener CO_2H-Gruppe aber hätte die Oxydation wieder zur Brenzchinovasäure zurückführen sollen (2).

Das aus Brenzchinovasäureester und Methylmagnesiumjodid gut zugängliche Dimethylcarbinol $C_{31}H_{52}O_2$ ließ sich, nachdem seine sekundäre Alkoholgruppe acetyliert war, mit Chromsäure in Eisessig leicht oxydieren. Als Hauptprodukt entstand dabei ein Diketon $C_{32}H_{48}O_4$. Außer dem Übergang (3) hat sich eine Oxydation, nach früheren Erfahrungen wohl im Bereich der Doppelbindung, vollzogen, für die wir einen Verlauf gemäß dem Schema



$-C=C-CH_2 \longrightarrow -C=C-CO$

annehmen. Oxydiert man das acetylierte Carbinol energischer, so erhält man in etwa 10-proc. Ausbeute eine *gelbe* Substanz, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung von dem farblosen Diketon $C_{32}H_{48}O_4$ nur wenig unterscheidet. Durch quantitative Verseifung der Acetylgruppe nach Sandquist konnte für sie die Formel $C_{30}H_{44}O_4$ sichergestellt werden. Nach Abspaltung des Acetyls erhielt man die gelbe Grundsubstanz $C_{28}H_{42}O_3$. Durch direkte Oxydation des nicht acetylierten Dimethylcarbinols konnte auch die ebenfalls gelbe Dehydroverbindung $C_{28}H_{40}O_3$ in sehr geringer Menge gewonnen werden.

Vom Ausgangsmaterial, der Brenzchinovasäure $C_{29}H_{46}O_3$, unterscheidet sich das Abbauprodukt $C_{28}H_{42}O_3$ dadurch, daß an dem C-Atom, das die CO_2H-Gruppe trug, ein Sauerstoffatom seinen Platz gefunden hat. Dadurch wird der Reaktionsverlauf nach dem oben gegebenen Schema (1) angezeigt

und wir kommen so zu dem Schluß, daß das Carboxyl der Brenzchinovasäure *sekundär* an einen Ring gebunden ist. Ferner finden wir in der gelben Verbindung 2 Wasserstoffatome der Brenzchinovasäure durch Sauerstoff ersetzt, als Folge einer Reaktion, die bereits oben bei dem farblosen Diketon erörtert wurde. Dieses farblose Diketon $C_{32}H_{48}O_4$ zu der gelben Verbindung $C_{30}H_{44}O_4$ weiter zu oxydieren, ist nicht gelungen.

Von Wichtigkeit ist die *gelbe Farbe* des Oxy-diketons $C_{28}H_{42}O_3$. Einen Hinweis auf ihre Ursache scheint das früher beschriebene ebenfalls gelbe *Novachinon* zu geben, das mit Sicherheit als cyclisches o-Diketon erkannt worden ist[1]). Indessen scheinen zwischen den beiden Substanzen keinerlei konstitutionelle Beziehungen zu bestehen. Das neue Oxy-diketon ist gegen Alkalien auch in der Hitze vollkommen beständig, während Novachinon durch sie schon in der Kälte sofort eine Benzilsäure-Umlagerung erfährt. Ferner sind die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen ganz verschieden[2]). Das Ultraviolettspektrum des Oxy-diketons (Fig. 1) zeigt ein Maximum bei etwa 270 mμ, das beim Novachinon (Fig. 2) fehlt.

Das so weit gegen das langwellige Gebiet verschobene Maximum der neuen Substanz erfordert eine 3-fache Konjugation ungesättigter Gruppen, die in 2 Carbonylen und der ursprünglichen C=C-Bindung vorliegen. Man wird demgemäß das System O=C—C=C—C=O in dem Abbauprodukt anzunehmen haben.

Ein drittes gelbes Oxydationsprodukt der Gruppe, eine *Säure*, die aus Brenzchinovasäure mit Chromsäure entsteht, ist schon früher beschrieben worden. In der letzten Mitteilung[3]) hat man ihre Zusammensetzung zu $C_{29}H_{40}O_5$ endgültig festgestellt. Acetyl-brenzchinovasäure wird unter den gleichen Bedingungen zu einer ebenfalls gelben Säure oxydiert, die

---

[1]) A. **479**, 181 (1930); **522**, 197 (1936).

[2]) Frl. Dr. F. Pruckner von der Technischen Hochschule in München sind wir für die Aufnahme der hier wiedergegebenen UV.-Spektren großen Dank schuldig.

[3]) A. **522**, 191 (1936).

nach Abspaltung des Acetylrestes die Alkoholsäure $C_{29}H_{42}O_5$ liefert. Die Säure, die aus Brenzchinovasäure direkt entsteht, ist an der sekundären Alkoholgruppe dehydriert worden; man hat sie auch aus der Alkoholsäure dargestellt.

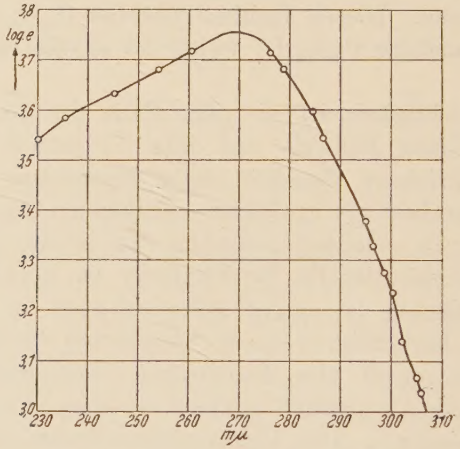


Fig. 1. Acetoxy-diketon $C_{30}H_{44}O_4$.

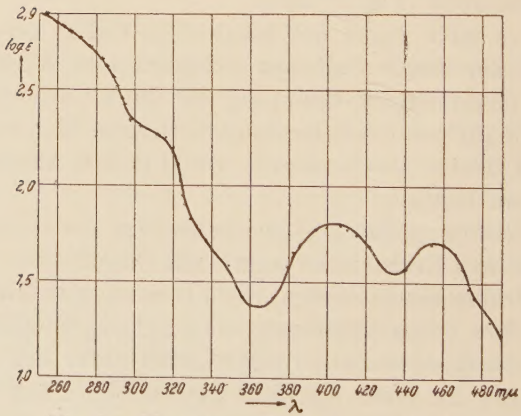


Fig. 2. *Novachinon* $C_{30}H_{40}O_6$ (in Dioxan).

Diese gelben Säuren zeigen nun grundsätzlich das gleiche Absorptionsspektrum wie das neue Oxy-diketon $C_{28}H_{42}O_3$, und man darf daraus folgern, daß sie auch drei miteinander

konjugierte ungesättigte Gruppen wie jenes enthalten[1]). Die 2 Carboxylgruppen, die bei der Oxydation der (acetylierten) Brenzchinovasäure entstanden sind, lassen sich am plausibelsten auf zwei der Doppelbindung benachbarte CH_2-Gruppen zurückführen.

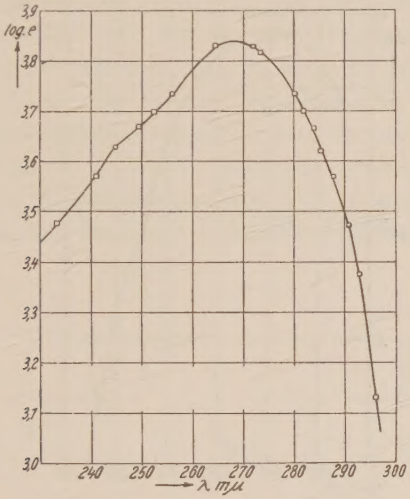
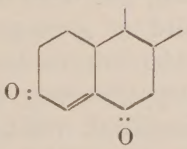


Fig. 3. Methylester der „gelben Säure", $C_{30}H_{42}O_5$.

Wir haben noch zwei weitere, dieser Reihe angehörende *gelbe* Oxydationsprodukte zu beschreiben. Durch Umsetzung von Acetylbrenzchinovasäurechlorid mit Phenyl-zinkchlorid nach Blaise ließ sich ohne Schwierigkeit das *Phenylketon* $C_{30}H_{47}O_2\}.CO.C_6H_5$ bereiten. Durch Oxydation mit Chrom-

[1]) Auffallenderweise liegt das Maximum der UV.-Absorption beim *3,6-Cholesten-Δ^4-dion* [A. Windaus, B. **39**, 2257 (1905)], das die gleiche



Konjugation enthält, wie wir sie annehmen, bei kürzeren Wellen (Fig. 4). Cholestendion ist merklich heller gefärbt als unsere gelben Substanzen. Die Lage der C=C-Doppelbindung im kondensierten Ringsystem könnte den Unterschied erklären.

säure ließen sich auch hier wieder an Stelle von 4 H-Atomen 2 Atome Sauerstoff einführen. Das gelbe Reaktionsprodukt $C_{30}H_{43}O_4\}.CO.C_6H_5$ entspricht durchaus der acetylierten gelben Säure, zu deren Formel der Ersatz von $.CO.C_6H_5$ durch CO_2H führt.

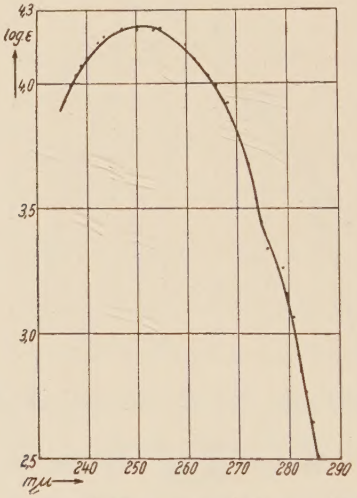


Fig. 4. 3,6-Cholesten-Δ^4-dion (in Dioxan).

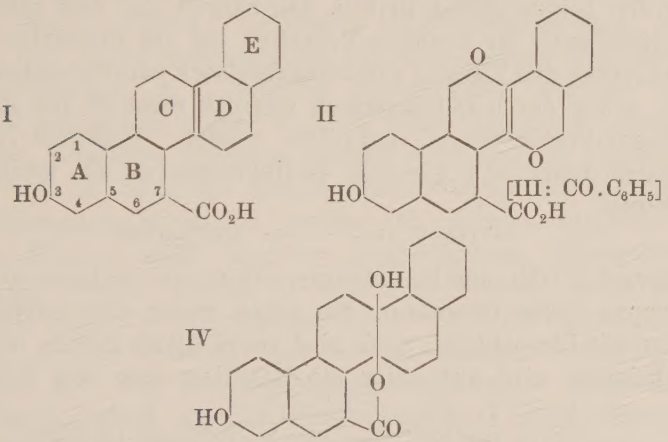
Endlich hat man auch bei der Oxydation von *Anhydrobrenzchinovasäure* $C_{29}H_{44}O_2$ mit Chrom-trioxyd das analoge gelbe Oxydationsprodukt $C_{29}H_{40}O_4$ erhalten können[1]), das jetzt auch durch Anwendung von Permanganat gewonnen wurde.

Wenn unsere Ableitung der *sekundären* Haftung des Carboxyls in der Brenzchinovasäure, gegen die kaum ernsthafte Einwände bestehen, zur Grundlage der Konstitutionserörterung gemacht wird, so gelangt man zu nachstehenden Folgerungen aus den hier mitgeteilten Ergebnissen.

Die Kohlenstoff-Doppelbindung der Brenzchinovasäure muß, im Ringsystem eingebaut, von 2 CH_2-Gruppen flankiert sein. In dem im übrigen perhydrierten Picengerüst bietet sich für diese Gruppierung keine große Auswahl. Wir

[1]) A. **488**, 250 (1931).

wollen von den wenigen Möglichkeiten die in der Formel I ausgedrückte diskutieren und bringen gleichzeitig die Carboxylgruppe an die Stelle, die sich aus dieser Lage der Doppelbindung ergibt. Für die *gelbe Säure* $C_{29}H_{42}O_5$ bzw. die Ketosäure $C_{29}H_{40}O_5$ (mit Carbonyl an C_3) leitet sich dann Formel II ab und die gleiche Formulierung gilt auch für das erwähnte *Phenyl-triketon* (III) und für das *gelbe Oxydationsprodukt aus Anhydro-brenzchinovasäure*, das im Ring A, verursacht durch Wasserabspaltung, eine zweite Doppelbindung enthält. Dafür, daß die ursprüngliche Doppelbindung tertiär gebunden ist, besteht ein Hinweis in dem Verhalten des früher beschriebenen *Oxylactons* der Brenzchinovasäure (IV), in dem nur die eine C-OH-Gruppe zu Carbonyl dehydriert werden kann[1]).



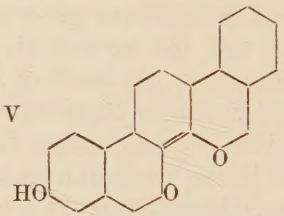
Etwas schwieriger ist die Entstehung der gelben Säure $C_{29}H_{40}O_5$ bei der Oxydation der doppelt ungesättigten Säure $C_{29}H_{44}O_3$[2]) (I, 2⌐¯ in Ring C) zu formulieren.

Wie steht es nun aber mit der Formulierung des zu Anfang dieser Abhandlung beschriebenen *gelben Oxy-diketons* $C_{28}H_{42}O_3$, dem wir die gleichen Strukturelemente wie den bisher besprochenen gelben Verbindungen zuschreiben? Die für Brenzchinovasäure vorgeschlagene Formel I verlangt, daß eine der beiden Ketogruppen des Oxy-diketons an Stelle

[1]) A. **522**, 214 (1936). [2]) A. **479**, 209 (1930).

des Carboxyls an C_7 ihren Platz gefunden hat. Um sie zu der zweiten, im Oxydationsprozeß entstandenen CO-Gruppe in Konjugation zu bringen, genügt die Annahme, daß die C-Doppelbindung sich gegen den Ring B verlagert hat. Damit entsteht für das Oxy-diketon das Formelbild V.

V



Für die gleichartige Natur der chromophoren Gruppe in den beiden gelben Reihen, den Säuren und dem Diketon, spricht auch ihr analoges Verhalten bei der Reduktion. Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen *farblose* Hydroverbindungen, die schon durch Luftsauerstoff ziemlich rasch zu den gelben Diketo-Verbindungen reoxydiert werden. Während Novachinon unter den gleichen Bedingungen in ein typisches *Di-enol*

$$-O:C-C:O- \longrightarrow HOC=COH$$

übergeht, fehlt den Reaktionsprodukten der anderen gelben Gruppe dieser Charakter. Sie geben weder eine Farbreaktion mit Eisenchlorid, noch sind sie in Alkali löslich. Wahrscheinlich wird auch hier die Reaktion nach dem Schema

$$-O:C-C=C-C:O- \longrightarrow HOC=C-C=COH$$

verlaufen. Es ist schwer zu sagen, weshalb dieses Di-enol zum gesättigten Diketon $O:C-CH-CH-C:O$ umklappt.

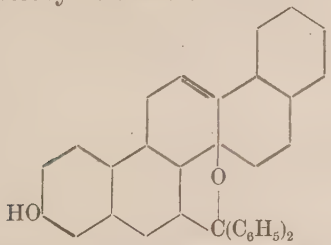
Eine direkte eindeutige Bestimmung der Haftstelle des Carboxyls in der Brenzchinovasäure wäre auf folgendem Weg möglich gewesen. Das durch Grignard-Synthese aus Brenzchinovasäureester gewonnene *Dimethylcarbinol* spaltet die tertiäre OH-Gruppe leicht als Wasser ab und läßt sich so leicht in einen doppelt ungesättigten Alkohol verwandeln. Wäre dabei eine semicyclische Doppelbindung nach (a) entstanden, so mußte sich durch Ozonisation *Aceton* abspalten

lassen. Leider wurde aber bei dieser Reaktion *Formaldehyd* gebildet, ein Beweis, daß die Wasserabspaltung gegen eine Methylgruppe hin erfolgt ist (b).

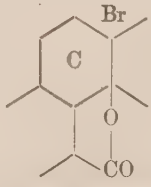
$$>CH-C<\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_3\end{matrix} \rightarrow \text{(a)}\ >C=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\ \text{oder (b)}\ >CH-C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$$

Das analog dargestellte *Diphenylcarbinol* ist nicht in krystallisiertem Zustand erhalten worden. Bei den Versuchen zu seiner Synthese brachten wir Lithiumphenyl auf das bereits erwähnte Phenylketon zur Einwirkung. Daß das Reaktionsprodukt das gesuchte Diphenylcarbinol darstellt, geht aus dem Verhalten seiner Acetylverbindung gegen *Brom* hervor. Es wird 1 Mol Brom augenblicklich verbraucht, aber es entsteht unter Abspaltung von 2 Mol HBr eine bromfreie Verbindung, ein Reaktionsverlauf, der auch bei andern polycyclischen Verbindungen mit ditertiärer Doppelbindung, z. B. bei der Apocholsäure, bekannt ist. Dabei bilden sich in der Regel 2 Doppelbindungen heraus. Unsere bromfreie Substanz erweist sich aber als gesättigt gegen Brom, und man könnte deshalb annehmen, daß sich *ein* Bromatom gegen die tertiäre OH-Gruppe, das andere unter Bildung einer inaktiven Doppelbindung abgespalten hat (VI). Diese Deutung ist wohl gerechtfertigt durch das Vorbild der Brenzchinovasäure, die mit Brom ein Lacton (VII) bildet, in dem allerdings das zweite Bromatom erhalten geblieben ist. Das Dimethylcarbinol zeigt gegen Brom das gleiche Verhalten wie das Diphenylcarbinol. Dabei entsteht das Hydrofuran-Derivat VI, in dem die beiden Phenylgruppen durch Methyl ersetzt sind.

VI



VII

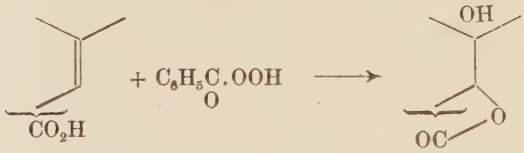


Wir haben übrigens auch das nicht krystallisierte Diphenylcarbinol mit Chromsäure oxydiert und dabei 30 Proc.

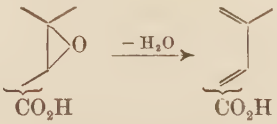
der zu erwartenden Menge an *Benzophenon* isoliert, worin wir eine Bestätigung unserer Beweisführung für die sekundäre Bindung der Carboxylgruppe erblicken.

Einige Umsetzungen mit Benzopersäure.

Benzopersäure reagiert mit Brenzchinovasäure ebenso wie mit *Ozon* oder *Permanganat:* Es bildet sich das Oxylacton vom Schmelzp. 267°[1]).



Mit dem Ester dagegen, der bekanntlich schwer verseift wird, entsteht die Oxido-Verbindung. Es war beabsichtigt, aus ihr das Glykol herzustellen und dieses mit Bleitetraacetat aufzuoxydieren. Die hydrolytische Aufspaltung der Sauerstoffbrücke führte jedoch nicht zum Glykol, sondern unter Wasserabspaltung zum Ester der doppelt ungesättigten Säure $C_{29}H_{44}O_3$.



Anhydro-brenzchinovasäure lagert 2 Atome Sauerstoff an, das eine wie oben an die ursprüngliche Doppelbindung unter Oxylactonbildung, das andere zu einer Oxidogruppe. Aus dem Ester der Anhydrosäure erhält man eine Di-oxido-Verbindung. Einige Reaktionen dieser Substanzen sind teils im Versuchsteil, teils in der Dissertation von A. Hrubesch behandelt.

Über die Reaktion verschiedener anderer Derivate der Chinovasäure mit Benzopersäure findet man in der folgenden Mitteilung[2]) eine Zusammenstellung.

---

[1]) A. **488**, 253 (1931); **522**, 214 (1936).
[2]) A. **539**, 242 (1939).

Beschreibung der Versuche.

Die Grignard-Synthesen mit Brenzchinovasäure-methylester.

Verbesserte Darstellung von Brenzchinovasäure. Je 10 g Chinovasäure werden in der beschriebenen Weise bei 280—300° i. V. thermisch zersetzt. Nachdem die CO_2-Abspaltung beendet ist, wird die erkaltete Schmelze in Äther aufgenommen und die Ätherlösung bei 0° mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (1 Mol) versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde wird der Äther mit 2 n-Natronlauge entsäuert. Durch Abdampfen des Äthers gelangt man zum krystallisierten *Bromlacton*, das zur Entbromung in Eisessig gelöst und mit anteilweise zugesetztem Zinkstaub mehrere Stunden lang auf der Maschine geschüttelt wird. Ausbeute 70—80 Proc. an Brenzsäure.

Brenzchinovyl-dimethylcarbinol.

Zu einer Lösung, die aus 15 g Mg und 90 g Methyljodid bereitet ist, fügt man 20 g Brenzchinovasäureester und erhitzt nach dem Abdampfen des Äthers 5 Stunden lang auf 105°. Nach dieser Zeit fügt man zu dem erkalteten Kolbeninhalt wieder Äther und zersetzt die Mg-Verbindung mit Eis und Salmiaklösung. Aus dem Äther isoliert man das Carbinol durch Abdampfen des Lösungsmittels und krystallisiert dann aus Aceton um. Ausbeute 50—60 Proc. Die reine Substanz schmilzt bei 187—188° und ist leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Aceton, Eisessig und den Alkoholen.

4,519 mg Subst. (bei 80° i. V. über P_2O_5 getr.): 13,465 mg CO_2, 4,52 mg H_2O.

$C_{31}H_{52}O_2$ (456) Ber. C 81,50 H 11,49 Gef. C 81,26 H 11,19.

Acetylderivat. 10 g Carbinol werden in 50 ccm Pyridin und 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, und die Mischung wird $1^1/_2$ Stunde lang auf 70° erhitzt. Dann fällt man mit Wasser aus und krystallisiert das getrocknete Rohprodukt aus Methylalkohol um, in dem die Verbindung schwer löslich ist. Farblose lange Prismen vom Schmelzp. 213°. Ausbeute 90 Proc.

4,510 mg Subst. (bei 80° über P_2O_5 getr.): 13,205 mg CO_2, 4,31 mg H_2O.

$C_{33}H_{54}O_3$ (498) Ber. C 79,52 H 10,84 Gef. C 79,85 H 10,70.

Oxydation des Dimethylcarbinols.

1. Bei 40°. 1 g Acetylcarbinol wird in 10 ccm Eisessig gelöst und 0,8 g CrO_3 in Eisessig auf einmal zugegeben. Die Lösung erwärmt sich. Anschließend wird 3 Stunden lang auf 40° gehalten. Nach dieser Zeit ist die Lösung vollständig grün. Bei der üblichen Aufarbeitung findet man wenig Säuren. Im Neutralteil krystallisieren aus Methanol derbe farblose Prismen. Sie zeigen nach weiterer Umkrystallisation einen Schmelzp. von 247°, sind unlöslich in Petroläther und gut löslich in Äther. Es liegt das acetylierte *Methyl-diketon* vor, das nach dem Schema (3) auf S. 220 entstanden ist.

4,370 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 12,360 mg CO_2, 3,830 mg H_2O.

$C_{32}H_{48}O_4$ Ber. C 77,36 H 9,74 Gef. C 77,14 H 9,81.

2. Bei 85°. 1 g Acetylcarbinol wurde in 12 ccm Eisessig auf 85° erhitzt. Aus einer Bürette tropfte unter kräftiger mechanischer Rührung während $1^1/_2$ Stunden eine Lösung von 1,2 g CrO_3 in 25 ccm Eisessig zu. Nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde wurde mit Wasser gefällt und in den Säure- und Neutral-teil getrennt. In der mit Soda ausgeschüttelten Fraktion konnte ein Natriumsalz in ganz geringer Menge zur Krystallisation gebracht werden. Die freie Säure ist schwer löslich in Äther und hat einen Schmelzpunkt von 197°.

Im Neutralteil erscheinen nach Zugabe von Methanol gelbe Prismen vom Schmelzp. 257°. Sie sind in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Zur Reinigung wurden 170 mg Substanz in Benzol gelöst und durch eine Säule von 7 g Al_2O_3 gegeben. Am oberen Ende der Säule wird ein braungelber Ring sichtbar. Diese Verunreinigung zeigt in alkalischer Lösung eine intensiv braunrote Farbe. Der Hauptteil der Substanz wird nicht adsorbiert. Der Schmelzpunkt steigt auf 262—265°. Durch weitere Umkrystallisation wird der Schmelzpunkt von 267° des reinen Produktes erreicht. Die Prismen haben eine citronengelbe Farbe, die auch bei weiterer Umkrystallisation und Abspaltung der Acetylgruppe in gleicher Intensität erhalten bleibt. Ausbeute an reiner Substanz 10 Proc.

5,028 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 14,130 mg CO_2, 4,220 mg H_2O.

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,86 H 9,47 Gef. C 76,64 H 9,39.

Verseifung. 50 mg Acetyldiketon wurden bei 50° in 7 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Es wurde mit Wasser gefällt und in Äther aufgenommen. Aus Alkohol kommen die gelben Krystalle des verseiften Produktes. Sie zeigen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol und Essigester einen Schmelzpunkt von 242°.

4,158 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 12,052 mg CO_2, 3,617 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O_3$ Ber. C 78,82 H 9,93 Gef. C 79,04 H 9,73.

In den Mutterlaugen des gelben Diketons krystallisiert beim Eindunsten des Alkohols eine zweite Substanz. Sie läßt sich durch Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol bis zu einem Schmelzpunkt von 247° reinigen und ist nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem Methylketon identisch, das bei der Oxydation unter milderen Bedingungen erhalten wurde.

Das gelbe Diketon vom Schmelzp. 257° reagiert nicht mit Hydroperoxyd, Brom, auch nicht mit Hydrazin und o-Phenylen-diamin.

Reduktion des acetylierten Diketons. Durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig wird ein schön krystallisiertes Hydroprodukt gebildet, das gegen 230° schmilzt, und dessen Lösungen sich bei mehrtägigem Stehen an der Luft wieder gelb färben. Aus einer solchen Lösung wurde das Diketon wieder mit dem richtigen Schmelzpunkt (Mischprobe) isoliert. Über die Hydrierung der „gelben Säure" vgl. S. 239.

Versuche, das Methylketon in das gelbe Diketon überzuführen.

1. 100 mg Methylketon wurden in 10 ccm Eisessig langsam bei 75—80° mit 50 mg Chromsäure versetzt und 3 Stunden zur Reaktion gebracht. Ergebnis: wenig Säuren und über 50 Proc. Ausgangsmaterial.

2. 150 mg Substanz wurden $1^1/_2$ Stunden bei 95° mit 100 mg Chromsäure in Eisessig oxydiert. Es entstanden viel Säuren und 30 Proc. Ausgangsmaterial.

3. 80 mg Substanz wurden mit 160 mg Chromsäure in 5 ccm Eisessig $5^1/_2$ Stunden lang auf 85° erhitzt. Es entstanden wenig Säuren, und im Neutralteil zeigten sich nur mehr Schmieren.

Quantitative Verseifung der acetylierten Produkte.

300—400 mg der Substanz werden in 25 ccm 0,18 n-propanolischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Glas des Kolbens war durch langes Auskochen mit Kalilauge weitgehend von

herauslösbarem Alkali befreit, so daß in Blindversuchen 3-mal hintereinander konstante Titrationswerte gefunden wurden. Die Lösung wurde mit $^n/_{10}$-Salzsäure titriert, nachdem vorher noch 50 ccm völlig neutralen Alkohols zugegeben waren, um eine Ausfällung des gelösten Stoffes zu verhindern.

1. *Dimethylcarbinol-acetat.*

377,2 mg Subst. verbrauchten für den Überschuß an Alkali: 7,47 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Molgew. Ber. 498,4 Gef. 505.

2. *Acetat des gelben Diketons.*

360,7, 417,6, 360,8, 260,4 mg Subst. verbrauchten 7,67, 8,80, 7,64, 5,49 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Molgew. Ber. 468,4 Gef. 470, 475, 474, 474.

Bei den beiden letzten Bestimmungen war durch eine Spur einer braungelben Verunreinigung ganz wenig Säure entstanden (entsprechend 0,09 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure). Sie wurde abgetrennt, titriert und in Rechnung gesetzt.

3. *Acetat vom Methylketon.*

350,0 mg Subst. verbrauchten 6,97 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure.

Molgew. Ber. 496,4 Gef. 503.

Bromierung des Dimethylcarbinols.

600 mg acetyliertes Dimethylcarbinol wurden mit 1,2 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ccm absolutem Methanol gelöst und auf 0° abgekühlt. Aus einem Tropfrohr wurde langsam eine methanolische Bromlösung zugetropft. Man beobachtete sofortige Entfärbung, bis genau 1 Mol Brom aufgenommen war. Die neue Substanz ist (entsprechend Formel VI) gegen Brom vollständig beständig. Sie krystallisiert aus Methanol in Prismen, wird aus Alkohol und Äther umkrystallisiert und hat in reinem Zustand einen Schmelzpunkt von 164°.

4,509 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 13,165 mg CO_2, 4,21 mg H_2O.

$C_{38}H_{52}O_3$ Ber. C 79,78 H 10,53 Gef. C 79,62 H 10,45.

Die Absorption im Ultraviolett beginnt bei $\lambda < 250$ mμ und hat bei 230—236 mμ ein Maximum von der Höhe $\log \varepsilon = 2{,}6$. Das Molekül enthält also wohl nur eine Doppelbindung und kein konjugiertes oder aromatisches System.

Wasserabspaltung aus dem acetylierten Dimethylcarbinol.

2 g Substanz werden in 50 ccm Essigsäureanhydrid 35 Minuten zu schwachem Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert der größte Teil des Reaktionsproduktes blättchenförmig aus. Er wird abgesaugt und aus Methylalkohol, Aceton, Essigester umkrystallisiert. Man erreicht schließlich einen Schmelzpunkt von 191°. Die Krystalle sind schwer löslich in Alkohol und Essigsäure und charakteristischerweise leicht löslich in Petroläther.

4,256 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 12,870 mg CO_2, 4,17 mg H_2O.

$C_{33}H_{52}O_2$ (480) Ber. C 82,43 H 10,91 Gef. C 82,47 H 10,96.

Bei der Acetylbestimmung wurden 10,75 und 10,71 Proc. Acetyl gefunden. Ber. 11,16 Proc.

Das Ultraviolettspektrum der Substanz hat ein Maximum $\lambda < 230\,m\mu$. Die beiden Doppelbindungen lassen sich mit Benzopersäure nachweisen. Man ließ mit einem Überschuß 0,4 n-Benzopersäure in Chloroform 1 Tag lang stehen und isolierte dann eine *Di-oxidoverbindung*, die nach wiederholter Umkrystallisation aus Methanol–Aceton bei 229° schmolz.

4,274 mg Subst. (bei 70° i. V. getr.): 12,120 mg CO_2, 3,90 mg H_2O.

$C_{33}H_{52}O_4$ (512) Ber. C 77,34 H 10,16 Gef. C 77,36 H 10,21.

Ozonisation. 400 mg acetyliertes Dimethyldien werden in 5 ccm Äthylchlorid gelöst und unter Eiskühlung ein 3,5-proc. Ozonstrom durchgeleitet. Er war so schnell, daß in 20 Min. 1 Millimol Ozon den Querschnitt durchströmte. Nach dieser Zeit wurde das Äthylchlorid verdampft; man konnte dabei den stechenden Geruch von Formaldehyd wahrnehmen. Der Rückstand wurde in 2 ccm Eisessig gelöst und unter Zugabe von Palladium–Tierkohle hydriert. In 2 Stunden wurden 18 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der Eisessig wurde mit 20-proc. Kalilauge neutralisiert und die Lösung destilliert. Das Destillat zeigte mit fuchsinschwefliger Säure eine intensive Rotfärbung, die nach Zugabe von Salzsäure blau wurde. Ein anderer Teil des Destillates wurde mit einer gesättigten Lösung von Dinitrophenylhydrazin in 2 n-Salzsäure versetzt. Es fielen lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 162°. Sie hielten die Mischprobe mit *Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon.*

Der doppelt ungesättigte Alkohol $C_{31}H_{50}O$.

Das vorhin beschriebene Acetylderivat $C_{33}H_{52}O_2$ vom Schmelzp. 191° wird durch mehrstündiges Kochen mit 7-proc. methylalkoholischem Kali verseift. Der Alkohol wird abdestilliert und die mit Wasser ausgefällte Substanz nach dem Trocknen aus Petroläther, in dem sie

ziemlich schwer löslich ist, mehrere Male umkrystallisiert. Feine seidige Nadeln vom Schmelzp. 148–150°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,036 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 12,530 mg CO_2, 4,08 mg H_2O.

$C_{31}H_{50}O$ (438) Ber. C 84,85 H 11,50 Gef. C 84,35 H 11,28.

Die Substanz geht i. Hochv. bei 230° (Bad) völlig unzersetzt und wasserklar über.

Der 3-fach ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{31}H_{48}$.

Bei einer Grignardierung von Brenzchinovasäureester mit CH_3MgJ wurde zur Beendigung der Reaktion mehrere Stunden bis gegen 150° erhitzt. Da das Carbinol nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde i. Hochv. bei 330° destilliert und das gelblich gefärbte Destillat durch Adsorption an Tonerde gereinigt. Der Inhalt des wasserhellen Durchlaufs krystallisierte aus Aceton in schönen Polyedern, die ihren Schmelzpunkt von 150° auf 156° erhöhten.

4,260, 4,250 mg Subst. (bei 100° i. V. über P_2O_5 getr.): 13,695, 13,665 mg CO_2, 4,34, 4,35 mg H_2O.

$C_{31}H_{48}$ (420)	Ber.	C 88,57	H 11,43
	Gef.	„ 87,68, 87,69	„ 11,40, 11,45.

Aus Anhydrochinovasäureester und CH_3MgJ wurde unter den gleichen Bedingungen ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 156—157° gewonnen, der die Mischprobe mit dem soeben beschriebenen hielt.

Oxydation des nicht acetylierten Dimethylcarbinols: *Triketon $C_{28}H_{40}O_3$* (V, CO statt CHOH).

Zur Lösung von 3 g Carbinol in 24 ccm Eisessig läßt man bei Wasserbadtemperatur 4,5 g Chromtrioxyd, in 3 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig gelöst, im Verlauf von 2 Stunden hinzutropfen. An den Reaktionskolben war ein absteigender Kühler und eine eisgekühlte Vorlage angeschlossen; durch die Lösung ging ein langsamer CO_2-Strom, um etwa gebildetes Aceton wegzuführen, das auch, wenngleich in geringer Menge, durch die Jodoformprobe nachgewiesen wurde. Nachdem das Oxydationsmittel zugefügt war, ließ man die Reaktion noch 3 Stunden weitergehen, fällte dann mit dem 4-fachen Volumen Wasser die organische Substanz aus und reduzierte den Rest der Chromsäure mit schwefliger Säure. Die abgesaugte Fällung wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung entsäuerte man mit 2 n-Natronlauge, wobei tief

rot gefärbte Alkalisalze in die wäßrige Lösung gingen. Der neutrale Inhalt der Ätherlösung, vom Lösungsmittel befreit, kam nach einigem Stehen in wenig Aceton zur Krystallisation. Die gelbe Verbindung (Schmelzp. 184°) schmolz nach dem Digerieren mit Äther bei 192°, erhöhte nach der Krystallisation aus Methanol den Schmelzpunkt auf 197,5°, der nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant blieb. Das Triketon, das so in einer Ausbeute von 6 Proc. gewonnen wurde, bildet lange, hellgelbe Spieße.

4,159 mg Subst. (bei 100° i. V. über P_2O_5 getr.): 12,140 mg CO_2, 3,57 mg H_2O.

$C_{28}H_{40}O_8$ (424) Ber. C 79,28 H 9,43 Gef. C 79,63 H 9,61.

Acetyl-brenzchinovasäurechlorid.

2 g Acetyl-brenzchinovasäure werden in 10 g durch Destillation über Leinöl gereinigtem Thionylchlorid bei Zimmertemperatur gelöst. Man bemerkt eine dauernde leichte Gasentwicklung. Nach $^3/_4$ Stunden wird das Thionylchlorid möglichst vollständig abgedampft, wobei sich die derben Krystalle des Säurechlorids auszuscheiden beginnen. Nach Zugabe von Aceton kann man das Reaktionsprodukt in einer Rohausbeute von 70 Proc. absaugen. Es wird aus Aceton umkrystallisiert und hat im reinen Zustand einen Schmelzpunkt von 170° (Zers.).

4,230 mg Subst. (im Exsiccator getr.): 1,147 mg AgCl.

$C_{31}H_{47}O_9Cl$ Ber. Cl 7,05 Gef. Cl 6,71.

Verseifung. 1. 100 mg Säurechlorid werden in 3 ccm Dioxan gelöst und mit 1 ccm 2 n-NaOH 1 Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man viel Äther zu und schüttelt mit 1 n-Natronlauge aus. Aus dem entstandenen Salz erhält man beim Ansäuern aus Äther *Acetyl*brenzchinovasäure.

2. 100 mg Säurechlorid werden in 1 n-methylalkoholischer KOH auf dem Dampfbade erhitzt. Nach 1—2 Min. erscheinen die Krystalle von Brenzchinovasäuremethylester in quantitativer Ausbeute. Die rasche Verseifung der Acetylgruppe ist bemerkenswert. Zur völligen Verseifung von Acetyldimethylcarbinol müßte unter gleichen Bedingungen 3 Stunden erhitzt werden.

Phenylketon aus dem Säurechlorid.

Zu einer Grignard-Lösung aus 1,25 g Mg und 5 ccm Brombenzol gibt man die Lösung von 6,5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid in 10 ccm Äther. Der Äther beginnt zu sieden und festes Phenylzinkchlorid fällt aus. Zu der Suspension läßt man 25 ccm Toluol zufließen

und dampft bei 30—40° den Äther i. V. ab, bis Toluol überzugehen beginnt[1]).

Die trübe Flüssigkeit wird bei Zimmertemperatur mit 2,5 g Acetylbrenzchinovasäurechlorid in 5 ccm Toluol versetzt und 4 Stunden sich selbst überlassen. In dieser Zeit hat sich die Ausfällung vermehrt, so daß der Kolbeninhalt erstarrt ist. Man gibt Äther zu, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt ausgiebig mit 2 n-Natronlauge minimale Mengen Säure aus und unterwirft den Neutralteil zur Entfernung von Diphenyl der Wasserdampfdestillation. Aus Äther krystallisiert das Acetylphenylketon in 70—80-proc. Ausbeute. Es erscheint in langen Nadeln, ist leicht löslich in Äther und noch leichter in Essigester. Aus Alkohol und Petroläther kann die Substanz nicht zur Krystallisation gebracht werden, denn beim Abkühlen der heißen gesättigten Lösung oder beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels erstarrt die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Durch Umkrystallisation aus Äther erreicht man einen Schmelzpunkt von 118—124° (Schäumen). Die Substanz enthält offenbar Krystalläther, denn nach 4-stündigem Trocknen im Hochv. bei 100° steigt der Schmelzpunkt auf 161° an (ohne Schäumen).

4,184 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 12,451 mg CO_2, 3,483 mg H_2O.

$C_{37}H_{52}O_3$ Ber. C 81,56 H 9,62 Gef. C 81,15 H 9,31.

Verseifung. 2 g Acetylphenylketon werden in 75 ccm 0,2 n-propanolischer KOH $4^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt und mit Wasser ausgefällt. Der abgesaugte Niederschlag krystallisiert aus Methanol in Prismen vom Schmelzp. 235°. Dieser Schmelzpunkt ändert sich durch Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol und Aceton nicht.

4,262 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 13,018 mg CO_2, 3,758 mg H_2O.

$C_{35}H_{50}O_2$ Ber. C 83,60 H 10,03 Gef. C 83,31 H 9,87.

Das Phenylketon zeigt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Es nimmt in methanolischer Natriumacetatlösung mehrere Mole Brom auf unter Schmierenbildung. Katalytisch erregter Wasserstoff (PtO_2 in Eisessig) greift nicht an.

Oxydation des Acetylphenylketons.

200 mg Acetylphenylketon werden in 3 ccm Eisessig gelöst, auf 85° erhitzt und tropfenweise unter Umrühren mit einer Lösung von 0,222 g CrO_3 in 4 ccm Eisessig versetzt. Nach $1^3/_4$ Stunden reduziert man mit schwefliger

[1]) Blaise, Bl. **1911**, I.

Säure und fällt mit Wasser. Die Ätherlösung des Neutralteiles ist intensiv gelb gefärbt. Aus Methanol erhält man leicht eine gelbe Krystallisation. Die langen Prismen werden häufig aus Methanol, Äthanol und Äther umkrystallisiert, bis sie in reinem Zustand einen Schmelzpunkt von 213° haben. Der citronengelbe Farbton der reinen Substanz ändert sich nach Adsorption an Al_2O_3 nicht und ist dem der „gelben Säure" und des Diketons aus dem Dimethylcarbinol-Abbau sehr ähnlich. Beim Kochen mit 10-proc. alkoholischer KOH erfolgte keine Benzilsäureumlagerung.

3,970 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 11,322 mg CO_2, 2,975 mg H_2O.

$C_{37}H_{48}O_5$ Ber. C 77,51 H 8,43 Gef. C 77,76 H 8,38.

Einwirkung von Li-phenyl auf das Phenylketon.

In eine Lösung von 1 ccm Brombenzol in 20 ccm absolutem Äther bringt man einen Überschuß an Li-Draht, wobei man durch Einleiten von N_2 die Gegenwart von Luftsauerstoff ausschließt. Nach $^1/_2$ Stunde hat sich alles Brombenzol unter dauerndem Sieden des Äthers umgesetzt und man gibt 200 mg gut getrocknetes entacetyliertes Phenylketon hinzu. Nachdem die Lösung $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt wurde, zersetzt man die Li-Verbindung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und trennt durch Wasserdampfdestillation das gebildete Diphenyl ab.

Das so dargestellte Reaktionsprodukt war nicht zur Krystallisation zu bringen und wurde durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen in Pyridin und Essigsäureanhydrid (1 : 1) bei 90° acetyliert. Die neue Substanz wurde in Benzol gelöst und an einer Al_2O_3-Säule adsorbiert, wobei mit der doppelten Menge Benzol nachgewaschen wurde. Der nicht adsorbierte Teil war fast ganz von der gelben Verunreinigung befreit. Beim Verdunsten des Benzols zeigten sich neben Schmieren sehr schlecht ausgebildete blättchenförmige Krystalle.

Bromierung. Der gesamte nicht adsorbierte Teil wurde in Methanol unter Zugabe von Na-Acetat gelöst und bei 0° mit einer methanolischen Bromlösung versetzt. Es wurde sofort 1 Mol Brom aufgenommen und das Reaktionsprodukt krystallisierte in Nadeln aus. Sie wurden mehrere Male aus Methanol, Äthanol und Äther umkrystallisiert und hatten schließlich den Schmelzpunkt von 235°. Es liegt der cyclische Äther VI vor.

3,760, 3,669 mg Subst. (bei 110° i. Hochv. getr.): 11,457, 11,178 mg CO_2, 3,075, 2,940 mg H_2O.

$C_{43}H_{54}O_2$	Ber.	C 83,17	H 9,09
	Gef.	„ 83,10, 83,09	„ 9,15, 8,97.

Die Substanz enthält kein Halogen (Beilsteinprobe), wird mit konz. Schwefelsäure intensiv rot gefärbt und ist stabil gegen Brom.

Oxydation des rohen Diphenylcarbinols. Das nach obigem Verfahren aus 300 mg Phenylketon dargestellte, nicht krystallisierte Reaktionsprodukt wurde in angegebener Weise vom Diphenyl getrennt, in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g CrO_3 in Eisessig versetzt. Nachdem $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt war, wurde der Neutralteil des Reaktionsproduktes mit auf 150° überhitztem Wasserdampf destilliert. Im Kühler kondensierte sich eine trübe Flüssigkeit, die den für Benzophenon charakteristischen Geruch hatte. Sie wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n-Salzsäure und Äthanol (1 : 1) versetzt. Es fällt ein in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallisat aus, das aus Äther–Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 234°. Mischschmelzpunkt mit *Benzophenon*-2,4-dinitrophenylhydrazon (234°) 234°.

Oxydation von Anhydro-brenzchinovasäure mit Permanganat.

Gelbe Säure $C_{29}H_{40}O_4$.

2,2 g reine Säure vom Schmelzp. 224° wurden in 150 ccm stabilem Aceton gelöst. Dazu fügte man die Hälfte einer Lösung von 5,4 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser, mit Aceton auf 200 ccm aufgefüllt. Nach 20-stündigem Stehen wurde der Rest der Lösung hinzugefügt und auf 40° erwärmt. Nach 2 Stunden war fast alles Permanganat verbraucht. Der Braunstein wurde mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, dann wurde angesäuert, das Aceton abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Als man die gelbe Ätherlösung mit 2 n-Sodalösung ausschüttelte, schied sich ein tiefgelbes, schwer lösliches Natriumsalz ab, das man abtrennte und mit 2 n-Salzsäure unter Äther zersetzte. Aus der Ätherlösung wurde in schöner Krystallisation eine gelbe Säure isoliert, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 282° nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, dann aus Aceton, bei 286° (unter Zers.) [nach Wieland u. Utzino, A. **488**, 250 (1931), Schmelzp. 283°] schmolz. Grünstichig gelbe, lange, seidige Nadeln. Ausbeute 25—30 Proc.

4,395, 4,238 mg Subst.: 12,510, 12,050 mg CO_2, 3,85, 3,60 mg H_2O.

$C_{29}H_{40}O_4$ (452) Ber. C 77,00 H 8,85
Gef. „ 77,65, 77,55 „ 9,80, 9,51.

Der *Methylester* wurde mit Diazomethan dargestellt. Er wurde aus Äther, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 235—238° (Wieland u. Utzino: 245°).

4,390 mg Subst. (bei 20° i. Hochv. über P_2O_5 getr.): 12,470 mg CO_2, 3,40 mg H_2O.

$C_{30}H_{42}O_4$ (466) Ber. C 77,20 H 9,08 Gef. C 77,46 H 8,6.

Hydrierungen in der Gruppe der gelben Säure. [K. Kraus[1])].

Die Lösung von 0,5 g der acetylierten Säure $C_{31}H_{44}O_6$ in 20 ccm Eisessig läßt man mit 1 g Zinkstaub unter bisweiligem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. Dann saugt man die farblose Lösung ab, fällt mit Wasser aus, nimmt den gut gewaschenen Niederschlag in Äther auf, schüttelt die Lösung mit verdünnter Salzsäure durch und läßt eindunsten. Man erhält 0,4 g farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 290—291°.

4,121 mg Subst. (bei 150° i. V. getr.): 10,95 mg CO_2, 3,60 mg H_2O.

$C_{31}H_{46}O_6$ (514) Ber. C 72,37 H 9,00 Gef. C 72,47 H 9,78.

Die Reduktion der *acetylfreien Säure* $C_{29}H_{42}O_5$ erfolgt in der gleichen Weise. Die Hydroverbindung ist in Äther leichter löslich als die der acetylierten Säure. Schmelzpunkt 283—284° (Mischschmelzpunkt mit jener 270°).

4,290 mg Subst. (bei 150° i. V. getr.): 11,52 mg CO_2, 3,61 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_5$ (472) Ber. C 73,72 H 9,32 Gef. C 73,24 H 9,42.

Nach den Ergebnissen der Analysen ist es keineswegs ausgeschlossen, daß in den beiden Hydrierungsprodukten 4 Atome Wasserstoff angelagert sind.

Beide Hydrokörper werden in alkalischer Lösung rasch autoxydiert und bilden dann die roten Lösungen, die man nach einiger Zeit auch aus den gelben Säuren erhält.

Brenzchinovasäuremethylester und Benzopersäure.

1,63 g Ester wurden in einer Lösung von 32 ccm 0,223 m-Benzopersäure in Chloroform 4 Tage bei 0° aufbewahrt. Dann wurde mit Alkali ausgeschüttelt und das Chloroform abgedampft. Der Rückstand wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schwer löslich in Äther. Schmelzp. 228°.

[1]) Vgl. Dissertation München 1932, 88.

4,200 mg Subst. (bei 100° i. V. über P_2O_5 getr.): 11,800 mg CO_2, 3,86 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}O_4$ (472) Ber. C 76,21 H 10,25 Gef. C 76,62 H 10,29.

Aufspaltung des Oxydrings. 5 g des Esters wurden in 200 ccm heißen Eisessigs gelöst. Man fügte einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu und hielt die Lösung 8 Stunden lang auf 90°. Absaugen und Trocknen. Ein Teil des Rohprodukts wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin $1^1/_2$ Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Die Acetylverbindung krystallisierte aus Methanol in glänzenden Blättchen und schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 179°.

4,314 mg Subst. (bei 800° i. V. getr.): 12,175 mg CO_2, 3,76 mg H_2O.

$C_{32}H_{48}O_4$ (496) Ber. C 77,4 H 9,68 Gef. C 77,00 H 9,70.

Durch mehrstündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali wurde unter Verseifung der Acetylgruppe der Methylester der doppelt ungesättigten Säure $C_{29}H_{44}O_3$ („Brenzchinovadiensäure") vom Schmelzp. 131° erhalten. Dieser Ester konnte auch aus dem nicht acetylierten Reaktionsprodukt unmittelbar isoliert werden. Er erreichte nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol (zu Büscheln angeordnete Nadeln) den Schmelzp. 131,5°.

4,597 mg Subst. (bei 70° i. V. über P_2O_5 getr.): 13,310 mg CO_2, 4,12 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_3$ (454) Ber. C 79,29 H 10,13 Gef. C 78,99 H 10,03.

Acetyl-brenzchinovasäuremethylester-oxyd. Das Oxyd vom Schmelzpunkt 228° wurde in Essigsäureanhydrid-Pyridin 2 Stunden lang auf dem Dampfbad erhitzt. Nadeln vom Schmelzp. 185—186°.

4,272 mg Subst. (bei 80° i. V. über P_2O_5 getr.): 11,715 mg CO_2, 3,66 mg H_2O.

$C_{32}H_{50}O_5$ (514) Ber. C 74,70 H 9,71 Gef. C 74,81 H 9,59.

Anhydro-brenzchinovasäure und Benzopersäure.

0,4092 und 2,00 g Ester in 15 und 65 ccm 0,223 m-Benzopersäurelösung in Chloroform hatten nach 92 Stunden die für 1,89 und 1,92 Doppelbindungen nötige Menge Sauerstoff verbraucht. Die Lösungen wurden mit 2 n-Sodalösung entsäuert. Aus der Chloroformlösung wurde das in Äther, Aceton, Essigester, Alkohol mäßig lösliche *Oxidolacton* in großen farblosen Prismen erhalten. Schmelzp. 259°.

4,310 mg Subst. (bei 80° i. V. über P_2O_5 getr.): 12,055 mg CO_2, 3,66 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_4$ (456) Ber. C 76,32 H 9,73 Gef. C 76,28 H 9,53.

Als Oxido-oxylacton ist die Substanz in Alkalien unlöslich.

Anhydro-brenzchinovasäure-methylester nimmt unter den gleichen Bedingungen wie die Säure 2,07 O-Atome auf. Aufarbeitung wie oben. Der *Dioxido-ester* krystallisiert aus Aceton oder Essigester in farblose Prismen vom Schmelzp. 286°.

4,19 mg Subst. (bei 100° i. V. über P_2O_5 getr.): 11,75 mg CO_2, 3,56 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470) Ber. C 76,59 H 9,78 Gef. C 76,51 H 9,51.

Bei Verwendung einer für die Absättigung der beiden Doppelbindungen nicht ausreichenden Menge von Benzopersäure wurde ein Mono-oxido-ester erhalten. Aus Aceton farblose Polyeder vom Schmelzpunkt 189,5°.

4,446 mg Subst.: 12,870 mg CO_2, 4,10 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_3$ (454) Ber. C 79,22 H 10,21 Gef. C 78,97 H 10,32.

Von den beiden Doppelbindungen ist also die eine bevorzugt.

Die *Aufspaltung des Oxido-oxylactons* vom Schmelzp. 259° durch 3-stündiges Kochen mit einem Überschuß von 50-proc. methylalkoholischem Kali führt zu einer Säure, die nach dem Ansäuern der Reaktionslösung in Äther aufgenommen und sofort mit Diazomethan verestert wurde. Der erhaltene Ester ist mit dem Oxido-oxylacton isomer, gibt mit ihm gemischt eine Depression des Schmelzpunkts um 15° und färbt sich wie dieses mit Tetranitromethan nicht gelb. Vielleicht handelt es sich um räumliche Isomerie.

4,413 mg Subst. (bei 80° i. V. über P_2O_5 getr.): 12,350 mg CO_2, 3,85 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470) Ber. C 76,59 H 9,78 Gef. C 76,32 H 9,76.

Lebenslauf

Am 28. März 1914 wurde ich in Köln als Sohn des Bankbeamten Carl Schmitt geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und das Realgymnasium bis zur Obersekunda. Während der drei letzten Jahre meiner Schulausbildung wurde ich an der Oberrealschule zu Neustadt a.d.Weinstraße unterrichtet und erwarb dort das Reifezeugnis Ostern 1933.

Vom Sommersemester bis zum Wintersemester 1934 war ich an der Universität zu Würzburg als Student der Chemie immatrikuliert. Nachdem ich zu Beginn des Sommersemesters 1937 das Doktorandum in München bestanden hatte, begann ich unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. H. W i e l a n d meine Doktorarbeit und beendete sie im Juli 1939.